

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



550066



(43)国際公開日  
2004年10月7日 (07.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/085372 A1

(51)国際特許分類:

C07C 57/54, 51/12

(74)代理人: 岸田正行, 外(KISHIDA, Masayuki et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル424号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/004026

(22)国際出願日:

2004年3月24日 (24.03.2004)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-085170 2003年3月26日 (26.03.2003) JP

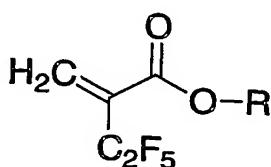
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東ソー・エフテック株式会社 (TOSOH F-TECH, INC.) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町4988番地 Yamaguchi (JP).  
(72)発明者; および  
(73)発明者/出願人(米国についてのみ): 徳久賢治 (TOKUHISA, Kenji) [JP/JP]; 〒7460012 山口県周南市政所4丁目6-6 Yamaguchi (JP). 三村英之 (MIMURA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒7460011 山口県周南市土井2丁目15-4 Yamaguchi (JP). 河田恒佐 (KAWADA, Kosuke) [JP/JP]; 〒7440063 山口県下松市若宮町6-10 Yamaguchi (JP). 荒井昭治 (ARAI, Shoji) [JP/JP]; 〒7450816 山口県周南市遠石3丁目8-52 Yamaguchi (JP).

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title:  $\alpha$ -PENTAFLUOROETHYLACRYLIC ACID DERIVATIVE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME(54)発明の名称:  $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体およびその製造方法

[ I ]

(57) Abstract: An  $\alpha$ -pentafluoroethylacrylic acid derivative represented by the general formula [I]: wherein R represents hydrogen, an (un)substituted aromatic ring, or C<sub>1-20</sub> linear or branched alkyl optionally having a cyclic moiety which may have one or more substituents (selected among halogeno, hydroxy, C<sub>1-10</sub> linear or branched alkoxy optionally having a cyclic moiety, and an (un)substituted aromatic ring).

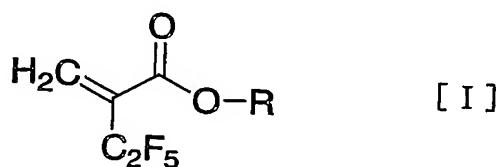
WO 2004/085372 A1

{統葉有}



(57) 要約:

一般式 [ I ]



[式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]

で表される $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体。

## 明細書

 $\alpha$ -ペントフルオロエチルアクリル酸誘導体およびその製造方法

## 技術分野

5 本発明は、医農薬中間体ならびに機能性高分子材料として有用な  $\alpha$ -ペントフルオロエチルアクリル酸誘導体の工業的に有利な新規製造方法に関するものである。

## 背景技術

10  $\alpha$  位がパーフルオロアルキル化されたアクリル酸やそのエステルの合成法はこれまでにいくつか報告されている。例として、1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンを塩基およびパラジウム触媒存在下カルボニル化する合成法（特許文献 1）、1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンをn-ブチルリチウムでリチオ化し二酸化炭素と反応させる合成法（非特許文献 1）、1-15 パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンからグリニア試薬を合成し二酸化炭素と反応させる合成法（非特許文献 2）、亜鉛と1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンと二酸化炭素を反応させる合成法（特許文献 2、特許文献 3）をあげる事ができる。

しかし、そのほとんどが  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸誘導体に関する合成法である。その他のパーフルオロアルキル基に関しては、パーフルオロブチル基で置換されたアクリル酸に関し、亜鉛を用いる方法が知られているのみである。すなわち、 $\alpha$ -ペントフルオロエチルアクリル酸誘導体は、これまで知られておらず、したがって、その合成方法も知られていなかった。パーフルオロアルキル基の鎖長の長さが異なると、溶媒や他の化合物との親和性や反応性が異なるため、25  $\alpha$ -ペントフルオロエチルアクリル酸誘導体に関して、新たに合成方法を検討す

る必要があった。

(特許文献 1) 特開昭 58-154529 号公報

(特許文献 2) 特開昭 62-129242 号公報

(特許文献 3) 特開 2001-288138 公報

5 (非特許文献 1) J.Org.Chem., Vol. 33, No. 1, p. 280 (1968 年)

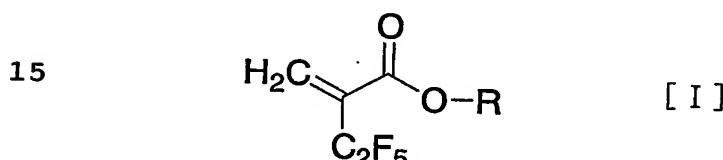
(非特許文献 2) J.Fluorine.Chem., Vol. 29, p. 431 (1985 年)

### 発明の開示

本発明は上記の技術上の問題点に鑑みてなされたものである。その課題は、 $\alpha$   
10  $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体および、その製造法を提供すること  
ある。

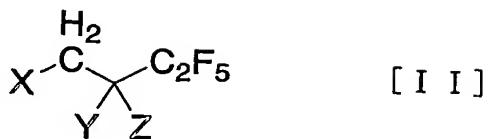
本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成し  
た。

すなわち、本発明は、一般式 [I]

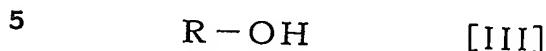


[式中、R は水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もし  
くは 1 以上の置換基 (ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数 1  
～ 10 個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香  
環) で置換された環状部分を有してもよい炭素数 1 ～ 20 個の直鎖および分岐  
20 したアルキル基を示す] で表される  $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体に  
関するものである。

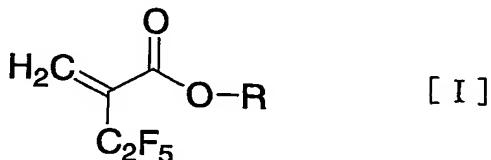
加えて本発明は、パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、一般式 [II]



[式中、Xはハロゲン原子を示すかXYで結合を形成し、Yは水素原子を示すかXYで結合を形成し、Zはハロゲン原子を示す]で表されるハロゲン化炭化水素と一般式 [III]



[式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]で表される水およびアルコール類を反応させること特徴とする一般式 [I]



[式中、Rは前記同様]で表される $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体の製造方法に関するものである。

15

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、さらに詳細に本発明を説明する。

本発明の一般式 [I] および一般式 [III] において、無置換もしくは置換された芳香環のうち、無置換の芳香環としては、例えばフェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、1, 2, 5-チアジアゾリル基、

1, 2, 4-チアジアゾリル基、ピリジル基、をあげることができ、好ましくは、フェニル基、ナフチル基をあげることができる。置換された芳香環とは、先にあげた無置換の芳香環が、同一または相異なる 1 以上の置換基で置換された芳香環であり、置換基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基などの炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、*t*-ブロトキシ基などの炭素数 1 ~ 5 の低級アルコキシ基をあげることができ、好ましくは、トリル基、メシチル基、アニシル基をあげることができる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素をあげることができる。環状部分を有してもよい炭素数 1 ~ 10 個の直鎖および分岐したアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブロトキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などをあげることができる。環状部分を有してもよい炭素数 1 ~ 20 個の直鎖および分岐したアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、ペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、ジメチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、ノニル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ビシクロ [2, 2, 2] オクチル基、ビシクロ [3, 2, 1] オクチル基などをあげができる。

本発明の一般式 [II] において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素をあげることができ、好ましくは、臭素である。

25 本発明で用いられるパラジウム触媒としては、例えばパラジウム黒、パラジウ

ムスポンジなどの金属パラジウム、パラジウム／炭素、パラジウム／アルミナ、  
パラジウム／アスペスト、パラジウム／硫酸バリウム、パラジウム／炭酸バリウム、  
パラジウム／炭酸カルシウム、パラジウム／ポリエチレンアミンなどの担持  
パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジ  
5 ウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、硫酸パ  
ラジウム、シアン化パラジウム、アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウ  
ムアセチルアセトナートなどのパラジウム塩、ナトリウムヘキサクロロパラデー  
ド、カリウムヘキサクロロパラデード、ナトリウムテトラクロロパラデート、カリ  
ウムテトラクロロパラデート、カリウムテトラプロモパラデート、硼フッ化テ  
10 トラ（アセトニトリル）パラジウム、アンモニウムテトラクロロパラデート、アン  
モニウムヘキサクロロパラデート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム、  
ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウムなどのパラジウム錯塩及び錯化  
合物、ジクロロジアミンパラジウム、硝酸テトラアンミンパラジウム、テトラアン  
ミンパラジウムテトラクロロパラデート、ジクロロジピリジンパラジウム、ジ  
15 クロロ（2, 2'-ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（4, 4'-ジメチル-  
2, 2'-ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（フェナントロリン）パラジウム、  
硝酸（フェナントロリン）パラジウム、ジクロロ（テトラメチルフェナントロリ  
ン）パラジウム、硝酸（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム、硝酸ジフ  
エナントロリンパラジウム、硝酸ビス（テトラメチルフェナントロリン）パラジ  
20 ウムなどのアミン系パラジウム錯体、ジクロロビス（トリフェニルホスфин）  
パラジウム、ジクロロビス（トリシクロヘキシルホスфин）パラジウム、テト  
ラキス（トリフェニルホスфин）パラジウム、ジクロロ[1, 2-ビス（ジフェ  
ニルホスフィノ）エタン]パラジウム、ジクロロ[1, 3-ビス（ジフェニルホ  
スフィノ）プロパン]パラジウム、ジクロロ[1, 4-ビス（ジフェニルホスフィ  
ノ）ブタン]パラジウム、ジクロロ[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フ

エロセン]パラジウムなどのホスフィン系パラジウム錯体などをあげることができる。

アミン系パラジウム錯体やホスフィン系パラジウム錯体の場合には、原料となるパラジウム化合物と配位子となる化合物を添加することによって、反応系中で  
5 調製して用いることができる。系中で調製して用いることができるパラジウム化合物の例としては、前記担持パラジウムやパラジウム塩をあげることができる。系中で調製して用いることができるアミン系錯体の配位子となる化合物の例としては、例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、1, 2-ビス(ジメチルアミノ)エタン、1, 2-ビス(ジフェニアミノ)エタン、1, 2-  
10 ピス(ジメチルアミノ)プロパン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)プロパン、ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン、2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビキノリン、フェナントロリン、テトラメチルフェナントロリン、などをあげることができる。系中で  
15 調製して用いることができるホスフィン系錯体の配位子の例としては、トリフェニルホスフィン、トリ(t-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリ(2-フリル)ホスフィン、トリス(2, 6-  
20 ージメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、などをあげることができる。

これらパラジウム触媒の使用量は、前記一般式 [II] で示される化合物に対するモル比0.0001~0.1であるが、好ましくは、モル比0.001~0.

0.5である。

本発明で用いられる塩基としては、無機塩基および有機塩基をあげることができる。無機塩基としては、例えば水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物、水素化マグネシウム、水素化カルシウムなどのアルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩をあげることができる。有機塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 8-ナフタレンジアミンなどの三級アミン、ピリジン、ピロール、ウラシル、コリジン、ルチジンなどの複素芳香族アミン、1, 8-ジアザーピシクロ[5. 4. 0] -7-ウンデセン(DBU)、1, 5-ジアザーピシクロ[4. 3. 0] -5-ノネン(DBN)などの環状アミジン、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブロキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムt-ブロキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジメトキシドなどのアルカリ土類金属アルコキシド、陰イオン交換樹脂をあげることができる。これらの塩基は単独もしくは二種類以上を任意の割合で混合して用いることができるが、好ましくは、三級アミン、複素芳香族アミン、環状アミジンのいずれか1種類以上を主成分として用いることができる。

これら塩基の使用量は、前記一般式 [II] で示されるハロゲン化炭化水素に対するモル比0.5～大過剰量であるが、好ましくはモル比1～4である。

本発明の製造方法は、反応収率向上のためヨウ素陰イオン発生剤の存在下に実施することが好ましい。ヨウ素陰イオン発生剤は、本発明の製造法による反応系中で、ヨウ素陰イオンを発生しうる化合物であり、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ

化第一銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化鉄、ヨウ化錫などの金属ヨウ化物類、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリエチルアンモニウム、ヨウ化トリエチルアンモニウムなどのヨウ化アンモニウム類、ヨウ化ビニル、3, 3, 3-トリフルオロー-2-ヨードプロパンなどのビニ

- 5 ルヨウ化物類、ヨードベンゼン、ヨードトルエン、ヨードピリシン、ヨードフランなどの芳香族ヨウ化物類、ヨウ素、ヨウ化水素などをあげることができる。

これら、ヨウ素陰イオン発生剤の使用量は、前記一般式 [II] で示されるハロゲン化炭化水素に対するモル比0.5~10%である。

- 本発明の前記一般式で表される $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体は、パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、前記一般式 [II] で表されるハロゲン化炭化水素と水および/またはアルコール類を反応させることにより得られるが、さらに溶媒の存在下に行ってもよい。

溶媒としては、先に示した有機塩基のうち反応温度で液体である有機塩基、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、リン酸ヘキサメチルトリアミドなどの極性溶媒をあげることができる。

- 25 発明の製造法を実施する温度範囲は室温から300°Cであり、好ま

しくは、60℃から160℃である。

### 実施例

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって  
5 限定されるものではない。

#### 実施例 1

2-ブロモ-4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロブテン (31.7 g)、トリエチルアミン (28.4 g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) (1.011 g)、ヨウ化カリウム (0.493 g)、水 (3.6 g)、テトラヒドロフラン (82 g) を加圧容器に仕込み、反応温度80℃、一酸化炭素圧0.7 MPa Gで14時間攪拌した。一酸化炭素は圧力調整器を用い連続的に添加した。冷却後、常圧に戻し、6N塩酸 (60 mL) を添加して攪拌後二層分離し、有機層72 gを得た。有機層の一部 (10 g) を濃縮し、球付き蒸留装置に仕込んだ。3 kPaに減圧し、順次昇温すると、74℃で留分0.1 gを取得し、88～108℃で $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸が主成分である留分0.60 gを取得した。

#### $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 7.027 (1H, t,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ), 6.600 (9H, br s)

$^{19}\text{F-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : -83.4 (3F, s), -113.7 (2F, s)

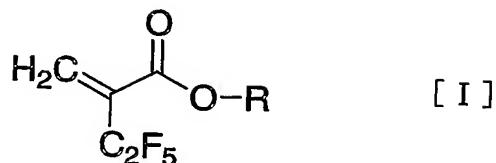
$\text{GC-MS}$  (E I)  $m/z$  : 190, 173, 121, 101, 95, 75, 69, 57, 45

### 25 産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、医農薬中間体ならびに機能性高分子材料として有用な  
 $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体およびその製造方法を提供できる。

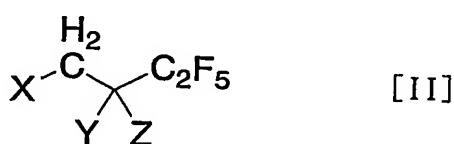
## 請求の範囲

## (1) 一般式 [I]



- 5 [式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]
- 10 で表される $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体。

## (2) パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、一般式 [II]



- [式中、Xはハロゲン原子を示すかXYで結合を形成し、Yは水素原子を示すか15 XYで結合を形成し、Zはハロゲン原子を示す]

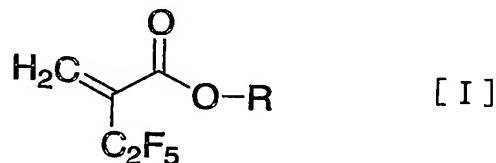
で表されるハロゲン化炭化水素と一般式 [III]



- [式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐し

たアルキル基を示す】

で表される水および／またはアルコール類を反応させることを特徴とする一般式 [ I ]



5 [式中、 R は前記同様]

で表される  $\alpha$ -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体の製造方法。

(3) さらにヨウ素陰イオン発生剤を存在させることを特徴とする請求項 2 記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004026

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C57/54, 51/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C57/54, 51/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-94933 A (Sagami Chemical Research Center), 28 May, 1985 (28.05.85), Claims; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 60-19771 A (Sagami Chemical Research Center), 31 January, 1985 (31.01.85), Referential examples 1, 2 (Family: none)	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 June, 2004 (17.06.04)Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004026

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 C07C57/54, 51/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 C07C57/54, 51/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 60-94933 A (財団法人相模中央化学研究所) 1985. 05. 28 (ファミリーなし) 特許請求の範囲および実施例	1-3
Y	JP 60-19771 A (財団法人相模中央化学研究所) 1985. 01. 31 (ファミリーなし) 参考例 1, 2	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

17. 06. 2004

## 国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)  
本堂裕司

4 H 9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443